

JP 2004 75648 A 2004.3.11

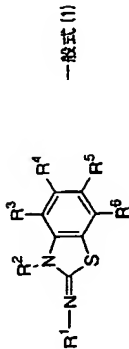
(19) 日本国特許庁(JP) (12) 公開特許公報(A) (11) 特許出願公開番号  
特開2004-75648  
(P2004-75648A)  
(43) 公開日 平成16年3月11日(2004.3.11)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup> F1 CO7D 277/82  
CO7D 277/82  
ターマコード(符号)  
4C033

特許請求の範囲 請求項の表 4 O L (全 15 頁)	
(21) 出願番号 (22) 出願日	特開2002-241645 (P2002-241645) 平成14年8月22日(2002.8.22)
(71) 出願人	00005201 富士写真フイルム株式会社 神奈川県足柄下郡中沼210番地
(74) 代理人	100079049 弁理士 中島 淳
(74) 代理人	100084985 弁理士 加藤 和祥
(74) 代理人	100085279 弁理士 西元 勝一
(74) 代理人	100099025 弁理士 福田 浩志
(72) 発明者	野村 公寛 静岡県富士市大中區200番地 富士写真フイルム株式会社内
最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 ベンゾチアゾリノン化合物及びその合成方法

(57) 【要約】  
【課題】 アゾ色素の合成中間体、医薬品原料、及びジアンニウム塩の合成中間体等として有用な、新規なベンゾチアゾリノン化合物及びその合成方法を提供すること。  
【解決手段】 下記一般式(1)で表されるベンゾチアゾリノン化合物及びその合成方法である。一般式(1)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R<sup>2</sup>は、アルキル基又はアリール基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>のうち少なくとも一つは、NH-R<sup>7</sup>を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。R<sup>7</sup>は、水素原子又はアシル基を表す。  
【化1】



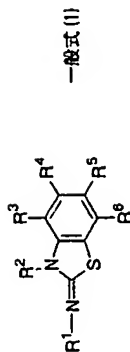
【添付図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表されるベンゾチアアザリン化合物、

【化 1】



(一般式(1)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R<sup>2</sup>は、アルキル基又はアリール基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>のうち少なくとも一つは-NHR<sup>7</sup>を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。R<sup>7</sup>は、水素原子又はアシル基を表す。)

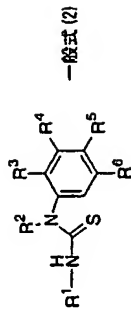
【請求項 2】

下記一般式(1)において、R<sup>4</sup>がアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、R<sup>5</sup>が-NHR<sup>7</sup>である請求項1に記載のベンゾチアアザリン化合物。

【請求項 3】

下記一般式(2)で表される化合物を使用することを特徴とするベンゾチアアザリン化合物の合成方法。

【化 2】



(一般式(2)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R<sup>2</sup>は、アルキル基又はアリール基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>のうち少なくとも一つは-NHR<sup>7</sup>を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。R<sup>7</sup>は、水素原子又はアシル基を表す。)

【請求項 4】

下記一般式(2)において、R<sup>4</sup>がアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、R<sup>5</sup>が-NHR<sup>7</sup>である請求項3に記載のベンゾチアアザリン化合物の合成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なベンゾチアアザリン化合物及びその製造方法に関し、より詳細には、アン色薬の合成中間体、医薬品原料、及びシアソニウム塩の合成中間体等として有用な、新規なベンゾチアアザリン化合物及びその合成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

2-アミノベンゾチアアザリン化合物としては、特開平7-10854号公報(ファイブリン/ケンミン製薬、抗作用、細胞増殖因子 抗作用)、特表2000-506060号公報(バーキンソン病及びパーキンソン症候群治療薬)、特公平7-33768号公報(アルタメート関連性神経障害治療薬)、J. Chem. Soc. (C) (1967) 2212-

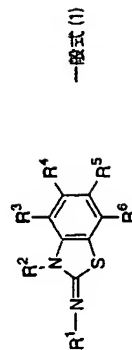
2220に記載されているが、アルコキシ基又はアリールオキシ基と、アミノ基又はアシルアミノ基とを同時にベンゼン環の置換基として持つ2-アミノベンゾチアゾリン化合物は知られていない。

【0003】  
チオウレア化合物としては、特公平7-108374号公報（金属吸着剤）、特公平2-54821号公報（塩化チローム性動脈硬化症剤）、特公昭63-588521号公報（殺虫剤）、特開2000-281859号公報（エンドセリン変換酵素阻害剤）、特委平11-512719号公報（細菌付着防止）、特開平6-293748号公報（カリウム管活性化剤）、特開平5-221959号公報（アテローム性動脈硬化症の治療と予防）、米国の特許第4405644号明細書（高脂血症治療薬）に記載されているが、チオウレア残基の置換基上に置換したベンゼン環に、アルコキシ基又はアリールオキシ基と、アミノ基又はアシルアミノ基と、を同時にベンゼン環の置換基として持ち、同じ窒素原子上に置換基を持ち、もう一つの窒素原子上に一つだけ置換基を持つ化合物は知られていない。また、特許第3058349号公報には、ジアルキルモノアリール置換チオウレアが記載されているが、ベンゾチアゾリン化合物の合成についての記述はない。

【0004】  
【発明が解決しようとする課題】  
本発明は、アノ色素の合成中間体、医薬品原料、及びジシアニウム塩の合成中間体等として有用な、新規なベンゾチアゾリン化合物及びその合成方法を提供することを目的とする。

【0005】  
【課題を解決するための手段】  
上記課題を達成するための手段は、以下の通りである。  
<1> 下記一般式(1)で表されるベンゾチアゾリン化合物である。

【0006】  
【化3】

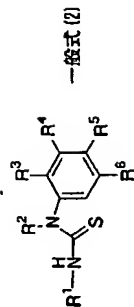


【0007】  
一般式(1)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R<sup>2</sup>は、アルキル基又はアリール基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>のうち少なくとも一つは-NH-R<sup>7</sup>を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。R<sup>7</sup>は、水素原子又はアシル基を表す。

【0008】  
<2> 前記一般式(1)において、R<sup>4</sup>がアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、R<sup>5</sup>が-NH-R<sup>7</sup>である前記<1>に記載のベンゾチアゾリン化合物である。

【0009】  
<3> 下記一般式(2)で表される化合物を使用することを特徴とするベンゾチアゾリン化合物の合成方法である。

【0010】  
【化4】

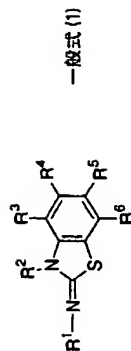


【0011】  
上記一般式(2)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R<sup>2</sup>は、アルキル基又はアリール基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>のうち少なくとも一つは-NHR<sup>7</sup>を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。R<sup>7</sup>は、水素原子又はアシル基を表す。

【0012】  
<4> 前記一般式(2)において、R<sup>4</sup>がアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、R<sup>6</sup>が-NHR<sup>7</sup>である前記<3>に記載のベンゾチアゾリン化合物の合成方法である。

【0013】  
【発明の実施の形態】  
以下、本発明のベンゾチアゾリン化合物及びその合成方法について、詳細に説明する。

【0014】  
<ベンゾチアゾリン化合物>  
本発明のベンゾチアゾリン化合物は、下記一般式(1)で表されることを特徴とする。  
【0015】  
【化5】



【0016】  
一般式(1)中、R<sup>1</sup>は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。R<sup>2</sup>は、アルキル基又はアリール基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>のうち少なくとも一つは-NHR<sup>7</sup>を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。R<sup>7</sup>は、水素原子又はアシル基を表す。

【0017】  
前記R<sup>1</sup>で表されるアルキル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1〜30のアルキル基が好ましく、総炭素数1〜20のアルキル基がさらに好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、アチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、3-、5-、5-トリメチルヘキシル基、ドデシル基、オクタデシル基、ペンシル基、(4-エトキシフェニル)メチル基、N、N-ジエチルカルバモイルメチル基、N、N-ジエチルカルバモイルメチル基、1-(N、N-ジエチルカルバモイル)エチル基、2-メトキシエチルカルバモイルメチル基、1-エチル基、アチル基、ヘキシル基、ペンシル基、N-ジエチルカルバモイルメチル基、N、N-ジエチルカルバモイルメチル基、1-(N、N-ジエチルカルバモイル)エチル基が特に好ましい。

【0018】  
前記R<sup>1</sup>で表されるアリール基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6〜30のアリール基が好ましく、総炭素数1〜20のアリール基がさらに好ましい。

具体的には、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-フェニルフェノキシ基、4-クロロフェニル基、2-メトキシフェニル基、3-エトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、2,4-ジエトキシフェニル基、2,5-ジエトキシフェニル基、4-フェノキシフェニル基、ナフチル基、4-ジブチルカルバモイルフェニル基、4-ジブチルフェニル基、4-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-クロロフェニル基、2-メチルフェニル基、3-エトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基、2-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、3-エトキシフェニル基、4-エトキシフェニル基が特に好ましい。

【0019】  
前記R<sup>2</sup>は、アルキル基又はアリール基を表し、前記R<sup>1</sup>で表されるアルキル基又はアリール基と同様であり、好ましい具体例も同様である。

【0020】  
前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表すが、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>のうち少なくとも一つは-NHR<sup>7</sup>を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表すことが特徴とする。即ち、本発明のベンゾチアゾリン化合物は、アルコキシ基又はアリールオキシ基と、アミノ基又はアシルアミノ基と、を同時にベンゼン環の置換基として持つことを要する。

【0021】  
上記R<sup>7</sup>で表されるアシル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、糖炭素数1〜30のアシル基が好ましく、糖炭素数1〜20のアシル基が特に好ましい。該アシル基の例としては、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ヒドロイル基、ブチロイル基、4-フェノキシプロピル基、ペンチル基、(4-エトキシフェニル)カルボニル基、(2-エトキシフェニル)カルボニル基、(4-クロロフェニル)カルボニル基、(4-クロロフェニル)カルボニル基、アセチル基、プロピオニル基、ヒドロイル基、ベンゾイル基、(4-クロロフェニル)カルボニル基が特に好ましい。

【0022】  
前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表される一価の置換基としては、それぞれ独立に、アルキル基、アリール基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、カルバモイル基、シアノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファミル基が好ましく、さらにハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルアミノ基、アルボニルアミノ基、又は-NHR<sup>7</sup>であることがより好ましいが、上述のごとく、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>のうち少なくとも一つは-NHR<sup>7</sup>を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。

【0023】  
なお、一般式(1)においては、R<sup>4</sup>がアルコキシ又はアリールオキシ基であり、R<sup>5</sup>が-NHR<sup>7</sup>であることが好ましい。

【0024】  
前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアルキル基又はアリール基としては、前記R<sup>1</sup>で表されるアルキル基又はアリール基と同様であり、好ましい具体例も同様である。

【0025】  
前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、又はイソ素原子が好ましく、フッ素原子、塩素原子が特に好ましい。

【0026】  
前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアルコキシ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、糖炭素数1〜30のアルコキシ基が好ましく、糖炭素数1〜20のアルコキシ基が特に好ましい。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヘキソキシ基、2-エチルヘキソキシ基、3,5,5-トリメチルヘキソキシ基、オクチルオキシ基、デシルオキシ基、2-フェノキシエトキシ基、2-(3,5-ジブチルフェノキシ)エトキシ基、シアチルカルバモイルメトキシ

シ基、ヘキサデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基、プロトキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、2-フェノキシエトキシ基、シアチカルカルバモイルメトキシ基が好ましい。

【0027】

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアリールオキシ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6〜30のアリールオキシ基が好ましく、総炭素数6〜20のアリールオキシ基が好ましい。具体的には、フェノキシ基、トリオキシ基、4-クロロフェニルオキシ基、4-アセトアミドフェニルオキシ基、2-プロトキシフェニルオキシ基、2-ベンゾイルアミドフェニルオキシ基、2,5-ジメトキシ-4-ニトロフェニルオキシ基、3-オクタデシルオキシフェニルオキシ基が好ましく、フェノキシ基、トリオキシ基、4-クロロフェニルオキシ基、4-アセトアミドフェニルオキシ基、2-プロトキシフェニルオキシ基、2,5-ジメトキシ-4-ニトロフェニルオキシ基が好ましい。

【0028】

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアルキルオキシ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1〜30のアルキルオキシ基が好ましく、総炭素数1〜20のアルキルオキシ基が好ましい。具体的には、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、2-フェノキシエチルオキシ基、2-(3,5-ジ-7-アチルフェニルオキシ)エチルオキシ基、シアチカルカルバモイルメチルオキシ基、ヘキサデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基が好ましく、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ヘキシルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、3,5,5-トリメチルヘキシルオキシ基、2-フェノキシエチルオキシ基、シアチカルカルバモイルメチルオキシ基が好ましい。

【0029】

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアリールオキシ基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数6〜30のアリールオキシ基が好ましく、総炭素数6〜20のアリールオキシ基が好ましい。具体的には、フェニルオキシ基、トリオキシ基、4-クロロフェニルオキシ基、4-アセトアミドフェニルオキシ基、2-プロトキシフェニルオキシ基、2-ベンゾイルアミドフェニルオキシ基、2,5-ジメトキシ-4-ニトロフェニルオキシ基、3-オクタデシルオキシフェニルオキシ基が好ましく、フェニルオキシ基、トリオキシ基、4-クロロフェニルオキシ基、4-アセトアミドフェニルオキシ基、2-プロトキシフェニルオキシ基、2,5-ジメトキシ-4-ニトロフェニルオキシ基が好ましい。

【0030】

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアシルアミド基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数1〜30のアシルアミド基が好ましく、総炭素数1〜20のアシルアミド基が好ましい。具体的には、例えは、ホルミルアミド基、アセチルアミド基、ベンゾイルアミド基、ラウロイルアミド基、ペンタノイルアミド基、トルオイルアミド基、フェノキシアセチル基、(4-メトキシフェニルオキシ)アセチル基、2,4'-ジ-4'-ベンゾイルアミド基、2,4'-ジ-7-アセチルペンタノイルアミド基、アセチルペンタノイルアミド基、アセチルアミド基、ベンゾイルアミド基、トルオイルアミド基、フェノキシアセチル基、2,4'-ジ-7-アセチルペンタノイルアミド基、アセチルペンタノイルアミド基、ペンタノイルアミド基、アセチルペンタノイルアミド基が好ましい。

【0031】

前記R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>で表されるアルコキシカルボニル基としては、無置換でも置換基を有していてもよく、総炭素数2〜30のアルコキシカルボニル基が好ましく、総炭素数2〜20のアルコキシカルボニル基が好ましい。具体的には、例えは、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ヘキサデシルカルボニル基、オクタデシルカルボニル基、2-フェノキシカルボニル基、2-ベンゾイルカルボニル基、2,5-ジメトキシ-4-ニトロフェニルカルボニル基、3-オクタデシルカルボニル基、4-アセトアミドフェニルカルボニル基、4-クロロフェニルカルボニル基、4-アセトアミドフェニルカルボニル基、2-プロトキシフェニルカルボニル基、2,5-ジメトキシ-4-ニトロフェニルカルボニル基が好ましい。

ル基、(2-エチルヘキシル)オキシカルボニル基、オキ  
サルオキシカルボニル基、(4-メトキシフェニル)オキシカルボニル基が好しく、メ  
トキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、フェノキシカルボ  
ニル基が特に好ましい。

[illegible]

【0033】  
アルキルスルホニル基、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ で表されるアルキルスルホニル基としては、無置換でも置

[illegible][illegible]

【0036】  
なめ、一般式(1)における $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ の少なくとも一つが、アミノ基(即ち、 $-NH_2$ 、 $-NH-R^7$ がHの場合)である場合)では、酸と塩を形成していてもよい。好ましい酸としては、塩酸、硫酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸が挙げられる。

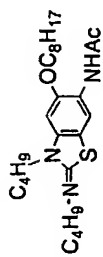
【0037】  
本発明の一般式(1)で表されるベンゾチアゾリン化合物は、後述する本発明のベンゾチアゾリン化合物の合成方法により得ることができ、

【0038】  
以下に、本発明の一態式（１）で表される化合物の具体例（例示化合物 A-1 ~ A-26

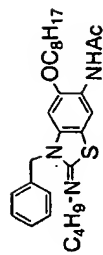
)を示すが、本発明のベンゾチアゾリン化合物は、これらに限定されるものではない。

[ 0 0 3 - 9 ]

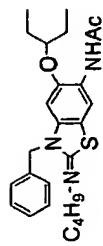
[ 化 6 ]



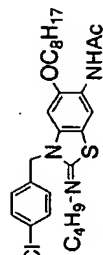
A-1



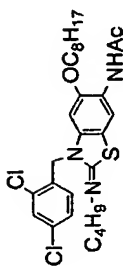
A-2



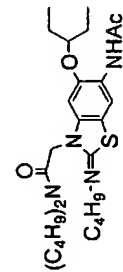
A-3



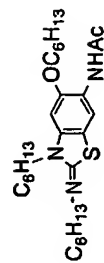
A-4



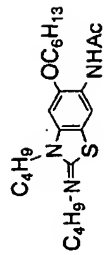
A-5



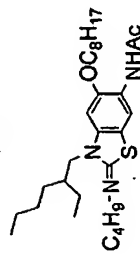
A-6



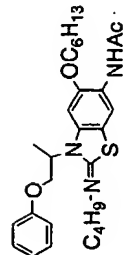
A-7



A-8



A-9

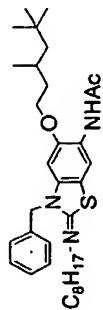


A-10

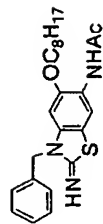
[ 0 0 4 0 ]

[ 化 7 ]

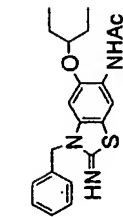




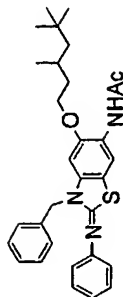
A-11



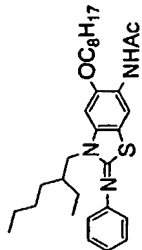
A-12



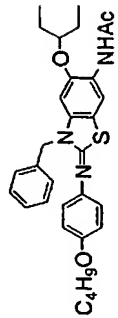
A-13



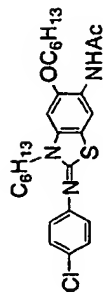
A-14



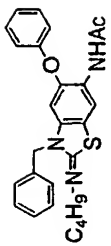
A-15



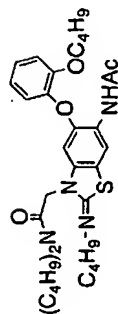
A-16



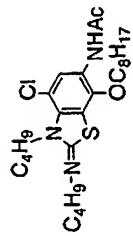
A-17



A-18

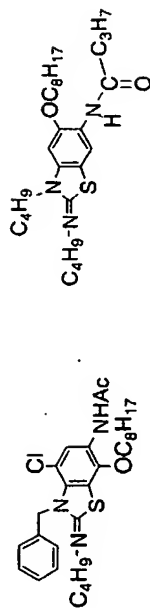


A-19



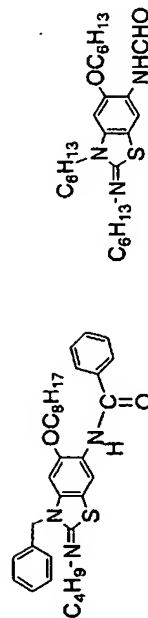
A-20

[ 0 0 4 1 ]  
[ 化 8 ]



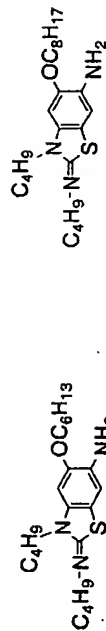
A-21

A-22



A-23

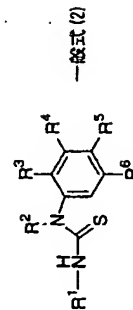
A-24



A-25

A-26

【0042】  
 本発明のベンゾチアゾリン化合物は、アノ色素の合成中間体、医薬品原料、及びシアニン  
 ウム塩の合成中間体等として特に有用である。  
 【0043】  
 <ベンゾチアゾリン化合物の合成方法>  
 本発明のベンゾチアゾリン化合物の合成方法は、下記一般式(2)で表される化合物を使  
 用することと特徴とする。当該合成方法を使用することにより、上述した本発明のベン  
 ザゾリン化合物を得ることができる。  
 【0044】  
 【化9】



【0045】  
 一般式(2)中、 $\text{R}^1$ は、水素原子、アルキル基又はアリール基を表す。 $\text{R}^2$ は、アルキ

ル基又はアリール基を表す。R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、それぞれ独立に、水素原子又は一価の置換基を表す。但し、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>のうち少なくとも一つは-NH-R<sup>7</sup>を表し、少なくとも一つはアルコキシ基又はアリールオキシ基を表す。R<sup>7</sup>は、水素原子又はアシル基を表す。

【0046】  
一般式(2)に於いてR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>は、前記一般式(1)に於けるR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>及びR<sup>6</sup>と同様であり、好ましい具体例も同様である。  
一般式(2)に於いてはR<sup>4</sup>がアルコキシ基又はアリールオキシ基であり、R<sup>5</sup>が-NH-R<sup>7</sup>であるものが好ましい。R<sup>7</sup>の定義及びその好ましい例は、一般式(1)に於けるR<sup>7</sup>と同様である。

【0047】  
本発明のベンゾチアゾリン化合物の合成方法においては、以下の条件が使用できる。  
合成反応は酸触媒である。酸触媒としては、塩素、酸素、ヨウ素、過硫酸ニル、又は塩化スルフルが好ましく、取り扱い、収率の点からは、酸素が最も好ましい。  
酸触媒の使用量は、一般式(2)で表される化合物に対し、モル比で90%~130%が好ましく、100%~110%が特に好ましい。酸触媒量が少ないと原料が残留し、多いと副反応物が増えることがある。

【0048】  
反応に使用する溶媒としては、酸触媒と反応しないものであればよく、酢酸、アロヒオン酸、アセトニトリル、クロロホルム、塩化メチレン、酢酸エチル、クロロベンゼンが好ましい。特に、酢酸、クロロホルム、塩化メチレンが、収率の点から好ましい。これらの溶媒の混合溶媒も使用できる。溶媒の使用量は、原料が溶解する程度でよいが、高濃度であるほど高粘度化し、効率が下がり、低濃度では容積効率が低下するため、使用する一般式(2)で表される化合物の収率に対し、100%~2000%の範囲が好ましい。200%~500%であればさらに好ましい。

【0049】  
反応温度は、-10℃~120℃の範囲で選べばよい。一般的に高温ほど早く反応は完了するが、本合成方法は室温以下でも速やかに反応するため、収率の点から、-5℃~35℃範囲で行うことが好ましい。また、酢酸を溶媒に使用する場合に、酢酸の結晶化を防ぐために10℃以上で行うことが好ましい。

【0050】  
一般式(2)で表される化合物の合成は、「Organic Functional Group Preparations Volume II」(Stanley R. Sandier, Wolf Karo著(1971) Academic Press, Inc.)、「新実験化学講座14 有機化合物の合成と反応II」(1976)丸善株式会社)、J. Chem. Soc. (C) (1967) 2212-2220等による公知の方法で合成できる。

【0051】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されたものではない。

【0052】

(実施例1)

(例示化合物A-1の合成)  
下記式で示される化合物1-a、135.5gを600mLの酢酸に溶解し、室温で酢酸50mLにBr<sub>2</sub> 48.0gを加えた溶液を1時間かけてゆっくり撹拌した後、室温でさらに1時間撹拌した。反応液に水1.2Lを加えて晶析し、析出した固体を、これを水600mLに分散し水酸化ナトリウム水溶液で中和後、集し、水で洗浄した。乾燥後、例示化合物A-1を134g得た。

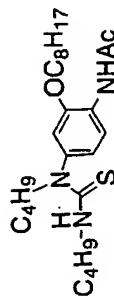
【0053】

得られた例示化合物A-1を<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。データを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.36 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 6.39 (s, 1H), 4.07 (t, 2H), 3.88 (t, 2H), 3.18 (t, 2H), 2.17 (s, 3H), 1.85 (m, 2H), 1.59-1.72 (m, 4H), 1.28-1.48 (m, 14H), 0.85-1.00 (m, 9H)

【0054】

【化10】



化合物1-a

【0055】

【実施例2】

(例示化合物A-3の合成)

下記式で示される化合物2-a 350.4gを1.5Lの酢酸に溶解し、室温下で酢酸100mLにBr<sub>2</sub> 127.8gを加えた溶液を45分かけてゆっくり滴下した後、室温下でさらに1時間攪拌した。反応液に水3Lを加えて晶析し、析出した固体を濾して、これをメタノール1Lに溶解し水酸基ナトリウム水溶液で中和後、水1Lを加えて晶析した。固体を濾し、水で洗浄した。乾燥後、例示化合物A-3を343.7g得た。

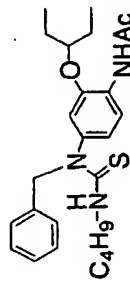
【0056】

得られた例示化合物A-3を<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。データを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.38 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.20-7.36 (m, 5H), 6.21 (s, 1H), 5.16 (s, 2H), 3.85 (m, 1H), 3.21 (t, 2H), 2.17 (s, 3H), 1.50-1.71 (m, 6H), 1.48 (m, 2H), 0.94 (t, 3H) 0.85 (t, 6H)

【0057】

【化11】



化合物2-a

【0058】

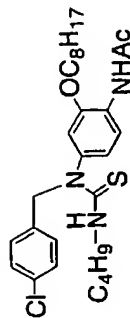
【実施例3】

(例示化合物A-4の合成)

下記式で示される化合物3-a 12.2gを50mLの酢酸に溶解し、室温下で酢酸5mLにBr<sub>2</sub> 3.8gを加えた溶液を15分かけてゆっくり滴下した後、室温下でさらに1時間攪拌した。反応液に水200mLを加え、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を濃縮し、例示化合物A-4を12.0g得た。

【0059】  
得られた例示化合物A-4を<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。データを以下に示す。  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.40 (s, 1H), 7.59 (s, 1H), 7.2  
7 (d, 2H), 7.20 (d, 2H), 6.23 (s, 1H), 5.15 (s, 2H)  
3.86 (t, 2H), 3.22 (t, 2H), 2.17 (s, 3H), 1.72 (m  
2H), 1.64 (m, 2H), 1.23-1.41 (m, 12H), 0.84-0.  
93 (m, 6H)

【0060】  
【化12】

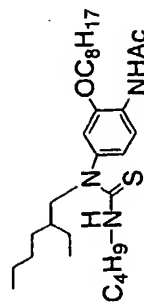


化合物3-a

【0061】  
【実施例4】  
(例示化合物A-9の合成)  
下記式で示される化合物4-α 8.6gを35mLの酢酸に溶解し、室温で酢酸3m  
LにBr<sub>2</sub> 2.7gを加えた溶液を15分かけてゆっくり滴下した後、室温下でさらに1  
時間攪拌した。反応液に水200mLを加え、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を濃  
縮し、例示化合物A-9を7.8g得た。

【0062】  
得られた例示化合物A-9を<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。データを以下に示す。  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.36 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 6.4  
0 (s, 1H), 4.03 (t, 2H), 3.79 (d, 2H), 3.17 (t, 2H)  
2.18 (s, 3H), 1.78-1.94 (m, 3H), 1.60 (m, 2H), 1  
23-1.50 (m, 22H), 0.84-0.98 (m, 12H)

【0063】  
【化13】



化合物4-a

【0064】  
【実施例5】  
(例示化合物A-13の合成)  
下記式で示される化合物5-α 51.0gをチオシアン酸アンモニウム11.9gを1  
50mLの酢酸に加え、室温で酢酸10mLにBr<sub>2</sub> 25.0gを加えた溶液を45分  
かけてゆっくり滴下した後、室温下でさらに1時間攪拌した。反応液に水500mLを加

えて晶析し、析出した固体を集めた。乾燥後、例示化合物A-13を30.8g得た。

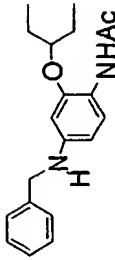
【0065】

得られた例示化合物A-13を<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。データを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (dmsO-d<sub>6</sub>) δ: 9.01 (s, 1H), 8.40 (s, 1H), 7.28-7.43 (m, 5H), 7.14 (s, 1H), 5.57 (s, 2H), 4.28 (m, 1H), 3.36 (br, 1H), 2.09 (s, 3H), 1.56 (m, 4H), 0.85 (t, 6H)

【0066】

【化14】



化合物5-a

【0067】

【実施例6】

(例示化合物A-16の合成)

下記式で示される化合物6-aを8.8gを30mLの酢酸に溶解し、室温下で酢酸3mLにBr<sub>2</sub> 2.7gを加えた溶液を15分かけてゆっくり滴下した後、室温下でさらに0.5時間攪拌した。反応液に水200mLを加え、酢酸エチルで抽出した。酢酸エチル層を濃縮し、例示化合物A-16を8.6g得た。

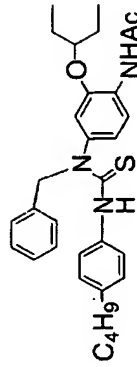
【0068】

得られた例示化合物A-16を<sup>1</sup>H-NMRにより同定した。データを以下に示す。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ: 8.37 (s, 1H), 7.60 (s, 1H), 7.4-7.37 (m, 5H), 7.20 (d, 2H), 6.91 (d, 2H), 6.34 (s, 1H), 5.30 (s, 2H), 3.96 (t, 2H), 3.92 (m, 1H), 2.13 (s, 3H), 1.78 (m, 2H), 1.56 (m, 4H), 1.50 (m, 2H), 0.99 (t, 3H), 0.84 (t, 6H)

【0069】

【化15】



化合物6-a

【0070】

【発明の効果】

本発明によれば、アゾ色素の合成中間体、医薬品原料、及びジシアニウム塩の合成中間体等として有用な、新規なベンジチアゾリン化合物及びその合成方法を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 草湊 久人  
静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真フイルム株式会社内  
Fターム(参考) 4C033 AE05 AE13 AE15 AE16 AE17 AE19

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**